(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-36817
(P2006-36817A)
(43)公開日　平成18年2月9日(2006.2.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C11C 3/08	(2006.01)	C11C	3/08	4H006
C07C 67/08	(2006.01)	C07C	67/08	4H059
C07C 69/24	(2006.01)	C07C	69/24	

審査請求 未請求　請求項の数 20　ＯＬ　（全 22 頁）

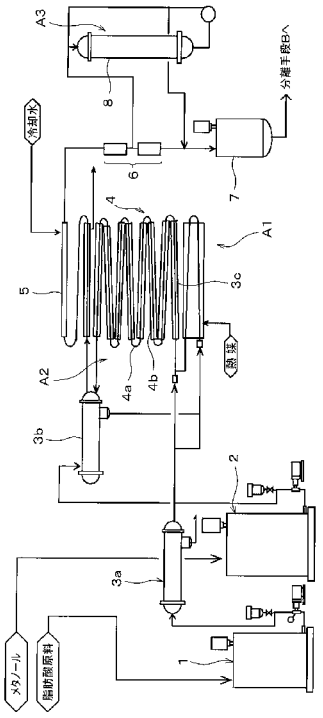
(21)出願番号　特願2004-214806 (P2004-214806)
(22)出願日　平成16年7月22日 (2004.7.22)

(71)出願人　390036663
木村化工機株式会社
兵庫県尼崎市杭瀬寺島２丁目１番２号
(74)代理人　100092071
弁理士　西澤　均
(72)発明者　谷口　勝弘
兵庫県尼崎市杭瀬寺島２丁目１番２号　木村化工機株式会社内
(72)発明者　池田　博史
兵庫県尼崎市杭瀬寺島２丁目１番２号　木村化工機株式会社内
(72)発明者　笹辺　慶
兵庫県尼崎市杭瀬寺島２丁目１番２号　木村化工機株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】脂肪酸エステルの製造方法および製造装置

(57)【要約】
【課題】遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料から代替燃料として用いることが可能な脂肪酸エステルを効率よく連続的に製造することが可能な脂肪酸エステルの製造方法および製造装置を提供する。
【解決手段】脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルを生成させる一次反応機構部Ａ２と、その脂肪酸エステルを固体触媒、およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下に、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件でさらにエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルの生成を促進する二次反応機構部Ａ３とを備えた装置を用いる。
一次反応部に、アルコールが超臨界状態となる条件で、前記脂肪酸原料とアルコールの混合流体を相互溶解させて通過させることにより連続的にエステル化反応を行わせる管型反応器を用いる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルを生成させる一次反応工程と、
前記一次反応工程で反応させた反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルの生成を促進する二次反応工程と
を具備することを特徴とする脂肪酸エステルの製造方法。
【請求項２】
前記脂肪酸原料が、植物油、動物油、植物油または動物油の廃油からなる群より選ばれる少なくとも１種に由来するものであることを特徴とする請求項１記載の脂肪酸エステルの製造方法。
【請求項３】
前記脂肪酸原料中の遊離脂肪酸の割合が７５重量％以上であることを特徴とする請求項１または２記載の脂肪酸エステルの製造方法。
【請求項４】
遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルを生成させる一次反応部と、
前記一次反応部で反応させた反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルの生成を促進する二次反応部と
を具備することを特徴とする脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項５】
前記一次反応部が、アルコールが超臨界状態となる条件で、前記脂肪酸原料とアルコールの混合流体を相互溶解させて通過させることにより連続的にエステル化反応を行わせる管型反応器であることを特徴とする請求項４記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項６】
前記管型反応器に供給されるアルコールをその臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器を備えていることを特徴とする請求項５記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項７】
前記脂肪酸原料を予熱する脂肪酸原料予熱器と、アルコールを臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器と、脂肪酸原料予熱器およびアルコール予熱器において予熱された脂肪酸原料とアルコールを液相状態で混合させながらアルコールが超臨界状態となる反応温度にまで昇温する混合昇温器を備えていることを特徴とする請求項４または５記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項８】
前記二次反応部が、
(ａ)内部に固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種を充填したカラムに前記一次反応部で反応させた反応液を供給して通過させるカラム式反応器、または、
(ｂ) 固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種を流動させつつ、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種と、前記一次反応部で反応させた反応液を反応させる流動床式反応器
のいずれか１種であることを特徴とする請求項４～７のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項９】
前記二次反応部で反応させた後の反応液を液液分離して、アルコールとグリセリンを主たる成分とする軽液と、脂肪酸エステルと高沸点不純物を含む重液とに分離する分離手段を具備することを特徴とする請求項４～８のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。

【請求項１０】
前記分離手段が、二次反応部で反応させた後の反応液を機械的に前記軽液と前記重液とに分離する機械的分離手段であることを特徴とする請求項９記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１１】
前記液液分離後の重液を蒸留して、前記分離手段において分離しきれずに残存するアルコールおよび水を主たる成分とする低沸点成分と、脂肪酸エステルを主たる成分とする中沸点成分と、高沸点不純物を含む高沸点成分とに分離する重液蒸留手段を具備することを特徴とする請求項９または１０記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１２】
前記液液分離後の重液を蒸留することにより得られる前記脂肪酸エステルを主たる成分とする中沸点成分に少量含まれる脂肪酸を、アルカリ水溶液との中和反応により分離除去する脂肪酸除去手段を具備することを特徴とする請求項１１記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１３】
前記脂肪酸除去手段により脂肪酸を除去した後の脂肪酸エステルに含まれる水分を主とする低沸点成分を蒸留により除去する低沸点成分除去手段を備えていることを特徴とする請求項１２に記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１４】
前記液液分離後の軽液を蒸留して、アルコールと水分とグリセリンに分離する軽液蒸留手段を備えていることを特徴とする９～１３のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１５】
前記軽液蒸留手段により分離されたアルコールを回収するアルコール回収手段および前記軽液蒸留手段により分離されたグリセリンを回収するグリセリン回収手段を備えていることを特徴とする請求項１４記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１６】
前記一次反応部の温度条件および圧力条件が、
温度：２５０～３５０
圧力：１５～２５ＭＰａ
の範囲にあることを特徴とする請求項４～１５のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１７】
前記管型反応器内における液空間速度が０．３～０．０３［１／min］の範囲にあることを特徴とする請求項５～１６のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１８】
前記脂肪酸原料予熱器および混合昇温器の温度条件および圧力条件が、
温度：２００～３５０
圧力：１５～２５ＭＰａ
の範囲にあることを特徴とする請求項７～１７のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項１９】
前記アルコールとして、炭素数が１～５の低級アルコールが用いられることを特徴とする請求項４～１８のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【請求項２０】
燃料として用いられる脂肪酸エステルを製造するために用いられるものであることを特徴とする請求項４～１９のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本願発明は、脂肪酸エステルの製造方法および製造装置に関し、詳しくは、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料から脂肪酸エステルを製造するための脂肪酸エステルの製造方法および製造装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、例えば天ぷら油などの植物性食用廃油を軽油代替燃料に再生する方法が開発されており、そのための装置も数多く存在している。その中でも、油脂原料とアルコールを、アルコールが超臨界状態となる雰囲気において反応させることにより、油脂類に含まれるトリグリセリドをエステル交換反応に付して脂肪酸のアルキルエステルを製造する方法がある（特許文献１，２参照）。

【０００３】

しかしながら、特許文献１の方法の場合、トリグリセリドから直接に脂肪酸のアルキルエステルが生成する割合は必ずしも十分に高くはなく、反応率を向上させるため、種々の触媒を使用することが検討されているのが実情である。

【０００４】

また、特許文献２の方法の場合、トリグリセリドを一旦、加水分解して脂肪酸に変換してから脂肪酸アルキルエステルに変換する手法が述べられているが、加水分解して脂肪酸に変換する効率や脂肪酸が脂肪酸アルキルエステルへ変換する効率は必ずしも高くなく、油種や油脂の由来によっては変換率が低くなってしまうのが実情である。

すなわち、特許文献１および特許文献２の方法のみでは脂肪酸アルキルエステルの規格のひとつであるＥＵ規格で定められた品質を満足することが困難であるという問題点がある。

【０００５】

【特許文献１】特開２００１－３１９９１号公報

【特許文献２】国際公開第０３／１０６６０４号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本願発明は、上記課題を解決するものであり、アルカリ触媒を使用せず、かつ、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料から、脂肪酸エステルを効率よく製造することが可能な脂肪酸エステルの製造方法および製造装置を提供することを課題とする。さらに、得られる脂肪酸エステルを軽油代替燃料として使用することが可能な品質にまで精製することが可能な脂肪酸エステルの製造方法および製造装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

上記課題を解決するために、本願発明（請求項１）の脂肪酸エステルの製造方法は、

遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルを生成させる一次反応工程と、

前記一次反応工程で反応させた反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルの生成を促進する二次反応工程と

を具備することを特徴としている。

【０００８】

また、請求項２の脂肪酸エステルの製造方法は、請求項１の脂肪酸エステルの製造方法において、前記脂肪酸原料が、植物油、動物油、植物油または動物油の廃油からなる群より選ばれる少なくとも１種に由来するものであることを特徴としている。

【０００９】

また、請求項３の脂肪酸エステルの製造方法は、請求項１または２の脂肪酸エステルの製造方法において、前記脂肪酸原料中の遊離脂肪酸の割合が７５重量％以上であることを

特徴としている。

【００１０】

また、本願発明（請求項４）の脂肪酸エステルの製造装置は、

遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルを生成させる一次反応部と、

前記一次反応部で反応させた反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルの生成を促進する二次反応部と

を具備することを特徴としている。

【００１１】

また、請求項５の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項４記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記一次反応部が、アルコールが超臨界状態となる条件で、前記脂肪酸原料とアルコールの混合流体を相互溶解させて通過させることにより連続的にエステル化反応を行わせる管型反応器であることを特徴としている。

【００１２】

また、請求項６の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項５記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記管型反応器に供給されるアルコールをその臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器を備えていることを特徴としている。

【００１３】

また、請求項７の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項４または５記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記脂肪酸原料を予熱する脂肪酸原料予熱器と、アルコールを臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器と、脂肪酸原料予熱器およびアルコール予熱器において予熱された脂肪酸原料とアルコールを液相状態で混合させながらアルコールが超臨界状態となる反応温度にまで昇温する混合昇温器を備えていることを特徴としている。

【００１４】

また、請求項８の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項４～７のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、

前記二次反応部が、

(ａ)内部に固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種を充填したカラムに前記一次反応部で反応させた反応液を供給して通過させるカラム式反応器、または、

(ｂ) 固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種を流動させつつ、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種と、前記一次反応部で反応させた反応液を反応させる流動床式反応器

のいずれか１種であることを特徴としている。

【００１５】

また、請求項９の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項４～８のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記二次反応部で反応させた後の反応液を液液分離して、アルコールとグリセリンを主たる成分とする軽液と、脂肪酸エステルと高沸点不純物を含む重液とに分離する分離手段を具備することを特徴としている。

【００１６】

また、請求項１０の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項９記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記分離手段が、二次反応部で反応させた後の反応液を機械的に前記軽液と前記重液とに分離する機械的分離手段であることを特徴としている。

【００１７】

また、請求項１１の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項９または１０記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記液液分離後の重液を蒸留して、前記分離手段において分離しきれずに残存するアルコールおよび水を主たる成分とする低沸点成分と、脂肪酸エステルを主たる成分とする中沸点成分と、高沸点不純物を含む高沸点成分とに分離する重液蒸留手段を具備することを特徴としている。

【００１８】
　また、請求項１２の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項１１記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記液液分離後の重液を蒸留することにより得られる前記脂肪酸エステルを主たる成分とする中沸点成分に少量含まれる脂肪酸を、アルカリ水溶液との中和反応により分離除去する脂肪酸除去手段を具備することを特徴としている。
【００１９】
　また、請求項１３の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項１２に記載の脂肪酸エステルの製造装置において、
　前記脂肪酸除去手段により脂肪酸を除去した後の脂肪酸エステルに含まれる水分を主とする低沸点成分を蒸留により除去する低沸点成分除去手段を備えていることを特徴としている。
【００２０】
　また、請求項１４の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項９～１３のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記液液分離後の軽液を蒸留して、アルコールと水分とグリセリンに分離する軽液蒸留手段を備えていることを特徴としている。
【００２１】
　また、請求項１５の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項１４記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記軽液蒸留手段により分離されたアルコールを回収するアルコール回収手段および前記軽液蒸留手段により分離されたグリセリンを回収するグリセリン回収手段を備えていることを特徴としている。
【００２２】
　また、請求項１６の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項４～１５のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、
　前記一次反応部の温度条件および圧力条件が、
　　温度：２５０～３５０
　　圧力：１５～２５ＭＰａ
の範囲にあることを特徴としている。
【００２３】
　また、請求項１７の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項５～１６のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記管型反応器内における液空間速度が０．３～０．０３［１／min］の範囲にあることを特徴としている。
【００２４】
　また、請求項１８の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項７～１７のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、
　前記脂肪酸原料予熱器および混合昇温器の温度条件および圧力条件が、
　　温度：２００～３５０
　　圧力：１５～２５ＭＰａ
の範囲にあることを特徴としている。
【００２５】
　また、請求項１９の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項４～１８のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、前記アルコールとして、炭素数が１～５の低級アルコールが用いられることを特徴としている。
【００２６】
　また、請求項２０の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項４～１９のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造装置において、燃料として用いられる脂肪酸エステルを製造するために用いられるものであることを特徴としている。
【発明の効果】
【００２７】
　本願発明（請求項１）の脂肪酸エステルの製造方法は、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応

を行わせる一次反応工程と、一次反応工程で反応させた反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせる二次反応工程とを備えているので、アルカリ触媒を使用せず、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料から、脂肪酸エステルを効率よく製造することが可能になる。

【００２８】

なお、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料は、市場で調達することが可能であり、また、油脂類を主成分とする油脂原料を加水分解することによっても得ることが可能である。

なお、油脂原料を加水分解して遊離脂肪酸を生成させる方法としては、例えば、以下に説明するような公知の種々の方法を用いることが可能である。

【００２９】

(１)酸またはアルカリ性の化学物質を触媒として用いて、バッチ式または連続式の攪拌混合装置によって油脂の加水分解反応を行わせる方法。

(２)反応の選択性が高い触媒機能を有する酵素を用いて、バッチ式または連続式の攪拌混合装置によって油脂の加水分解反応を行わせる方法。

(３)油脂に乳化剤を添加し、酵素を含む水溶液に乳化剤の膜で覆われた油脂を微細な油滴として分散させることにより、効率よく加水分解を行わせる方法。

(４)リパーゼなどのタンパク質酵素を用いて油脂の加水分解を行わせる方法。

【００３０】

なお、上記の一次反応工程では、エステル化反応が必ずしも充分に進行せず、得られる脂肪酸エステルも、品質が不十分で、例えば、脂肪酸アルキルエステルの規格のひとつであるＥＵ規格で定められた品質を満足することは困難である。

しかし、本願請求項１の脂肪酸エステルの製造方法においては、一次反応工程で反応させた反応液を、二次反応工程において、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にエステル化反応を行わせるようにしているので、例えば、代替燃料として用いることが可能な、高品質の脂肪酸エステルを効率よく製造することができる。

【００３１】

なお、本願発明では、超臨界状態のアルコールを用いて、無触媒でエステル交換反応（一次反応）を行った後、二次反応工程において、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にエステル化反応を行わせるようにしているので、例えば、一次反応工程で酸触媒を用い、二次反応工程でアルカリ触媒を用いる場合のように、二次反応工程で用いるアルカリ触媒が一次反応工程で用いた酸触媒により中和されてしまい、アルカリ触媒の使用量が多くなるというような問題点を回避することができる。

【００３２】

なお、本願発明で用いられる固体酸触媒としては、単一又は複合金属化合物、金属硫酸塩、金属燐酸塩、担体上に担持又は固定化した固定化酸、天然鉱物および層状化合物、固体のヘテロポリ酸、超強酸、合成ゼオライト、イオン交換樹脂などが挙げられる。

単一又は複合金属化合物としては、例えばニオブ酸、$SiO_2-Al_2O_3$、SiO_2-ZrO_2などが挙げられ、金属硫酸塩としては、$Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$などが挙げられる。

また、金属燐酸塩としては、$FePO_4$などが挙げられ、担体状に担持又は固定化した固定化酸としては、硫酸イオン担持ZrO_2、TiO_2、$SbF_5/SiO_2-Al_2O_3$などが挙げられる。

また、天然鉱物および層状化合物としては、酸性白土、カオリン、モンモリロナイトなどが挙げられ、固体のヘテロポリ酸としては、$M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$、$M_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$（Ｍ：Ｈ，Ｃｓ，NH_4，Ｋなど）などが挙げられる。

超強酸としては、フッ素化スルホン樹脂が挙げられる。また、合成ゼオライトとしては

シリカ・アルミナ触媒等が挙げられ、イオン交換樹脂としては強酸性陽イオン交換樹脂等が挙げられる。

【００３３】

また、二次反応工程の反応形式は連続式、バッチ式のいずれでもよく、反応器としては、例えば、撹拌機を有する槽型反応器、触媒を充填したカラム式反応器、および流動床式反応器など種々の反応器を用いることができる。なお、固定床のカラム式反応器で連続的に反応させる場合の原料液基準の液空間速度（ＬＨＳＶ）は、通常０．５～４．０／Ｈｒであり、さらに好ましくは、１．０～２．０／Ｈｒの範囲である。これは、ＬＨＳＶが０．５／Ｈｒ未満では、反応器の単位容積当たりの生産量が低くなり経済的でないこと、ＬＨＳＶが４．０／Ｈｒを超えると充分な反応効率が得られないことによる。

【００３４】

また、本願発明の脂肪酸エステルの製造方法を用いることにより（請求項２）、植物油、動物油、植物油または動物油の廃油からなる群より選ばれる少なくとも１種に由来する脂肪酸原料から、効率よく脂肪酸エステルを製造することができるようになる。

なお、植物油としては、菜種油、大豆油、パーム油、アマニ油、ヒマワリ油、ごま油、トウモロコシ油などが、動物油としては、魚油、牛油、豚油などが、それぞれ例示される。

【００３５】

また、請求項３の脂肪酸エステルの製造方法のように、脂肪酸原料中の遊離脂肪酸の割合を７５重量％以上とすることにより、脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料から代替燃料として用いることが可能な脂肪酸エステルを効率よく製造することが可能になり、特に有意義である。

【００３６】

また、本願発明（請求項４）の脂肪酸エステルの製造装置は、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルを生成させる一次反応部と、一次反応部で反応させた反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルの生成を促進する二次反応部とを備えた脂肪酸エステルの製造装置を用いることにより、本願請求項１～３の脂肪酸エステルの製造方法を確実に実施して、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料から脂肪酸エステルを効率よく製造することが可能になる。

【００３７】

また、請求項５の脂肪酸エステルの製造装置は、一次反応部に、アルコールが超臨界状態となる条件で、脂肪酸原料とアルコールの混合流体を相互溶解させて通過させることにより連続的にエステル化反応を行わせる管型反応器を用いるようにしているので、脂肪酸原料とアルコールを連続的に効率よく相互溶解させ、反応させることが可能になる。したがって、請求項５の脂肪酸エステルの製造装置を用いることにより、本願請求項１～３の脂肪酸エステルの製造方法を確実に実施して、効率よく、経済的に脂肪酸エステルを製造することが可能になる。

【００３８】

すなわち、脂肪酸原料とアルコール（例えばメタノール）の混合流体を高温、高圧にして、超臨界状態（温度２４０以上、圧力８ＭＰａ以上）にすると、メタノールは超臨界状態のメタノールとなる。この超臨界メタノールは、分子が気体のように激しく動く一方、液体に匹敵する高い分子密度を有する電気的反応性の高い流体であり、高温の加溶媒分解やメチル化反応が高速に進行するという特徴を備えている。したがって、請求項５のように、管型反応器を用い、脂肪酸原料とアルコール（例えばメタノール）の混合流体を超臨界領域の温度および圧力下に、該管型反応器の内部を通過させることにより、脂肪酸原料とアルコールを連続的に極めて効率よく反応させることが可能になり、効率よく、経済的に脂肪酸エステルを製造することが可能になる。

【００３９】

なお、管型反応器とは、コイル状、ジャバラ状などの種々の形態の管状の反応器を意味する広い概念であり、その具体的な構造に特別の制約はない。

また、反応器の伝熱部には内周面に溝、凸凹、突起などを設けることにより、管内外の伝熱が促進されるように構成された種々の伝熱促進管を使用することも可能である。

【００４０】

さらに、管型反応器内にインラインミキサーなどを配設して、脂肪酸原料とアルコールを十分に混合させた状態で溶媒を超臨界流体状態にすることにより、超臨界状態のアルコールと液状の脂肪酸原料を効率よく相互溶解させて、エステル化反応をさらに促進させることが可能である。

【００４１】

また、請求項６の脂肪酸エステルの製造装置のように、管型反応器に供給されるアルコールをその臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器を備えていることを特徴としている。

【００４２】

また、請求項６の脂肪酸エステルの製造装置は、請求項５記載の脂肪酸エステルの製造装置において、管型反応器に供給されるアルコールをその臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器を備えた構成とすることにより、管型反応器に供給される流体の主要部をなすアルコールを効率よく予熱して、管型反応器の小型化を図ることが可能になる。なお、アルコールをその臨界温度以下の温度に予熱するようにしているのは、臨界温度以下の温度に予熱することによりアルコールを液相状態に保つことが可能になり、同じく液相状態の脂肪酸原料との混合分散を良好ならしめることが可能になり、その後の昇温過程における相互溶解とエステル化反応を促進させることが可能になることによる。

【００４３】

また、請求項７の脂肪酸エステルの製造装置のように、脂肪酸原料を予熱する脂肪酸原料予熱器と、アルコールを臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器と、脂肪酸原料予熱器およびアルコール予熱器において予熱された脂肪酸原料とアルコールを液相状態で混合させながらアルコールが超臨界状態となる反応温度にまで昇温する混合昇温器を備えた構成とすることにより、管型反応器に供給される流体全体を効率よく予熱して、管型反応器の小型化を図ることが可能になる。

すなわち、この請求項７の脂肪酸エステルの製造装置のように、脂肪酸原料予熱器およびアルコール予熱器で脂肪酸原料とアルコールを個別に予熱した後、混合昇温器内にて液相状態で混合させながらアルコールが超臨界状態となる反応温度にまで昇温することにより、脂肪酸原料予熱器で脂肪酸原料中にいくらか含まれるトリグリセリドの遊離脂肪酸への分解が促進され、混合昇温器で、液相状態の脂肪酸原料と、臨界温度以下の温度に予熱された液相状態のアルコールが混合されることにより、その後の昇温過程において相互溶解とエステル化反応が促進されることになり、十分な反応効率を確保して、管型反応器の小型化を図ることが可能になる。

なお、脂肪酸原料とアルコールを液相状態で混合させるための混合昇温器としては、例えば、インラインミキサーを備えた管型の混合昇温器を用いる構成などが例示される。

【００４４】

また、請求項８の脂肪酸エステルの製造装置のように、二次反応部として、

(ａ)内部に固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種を充填したカラムに前記一次反応部で反応させた反応液を供給して通過させるカラム式反応器、または、

(ｂ) 固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種を流動させつつ、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種と、前記一次反応部で反応させた反応液を反応させる流動床式反応器

のいずれか１種を用いるようにした場合、脂肪酸エステルの生成をさらに促進して、高品質の脂肪酸エステルをさらに効率よく製造することが可能になる。

【００４５】

また、請求項９の脂肪酸エステルの製造装置のように、二次反応部で反応させた後の反

応液を液液分離して、アルコールとグリセリンを主たる成分とする軽液と、脂肪酸エステルと高沸点不純物を含む重液とに分離する分離手段を備えた構成とすることにより、上記軽液と重液を分離して、脂肪酸エステルの生成を効率よく行うことが可能になる。

【００４６】

また、請求項１０の脂肪酸エステルの製造装置のように、分離手段として、二次反応部で反応させた後の反応液を機械的に軽液と重液とに分離する機械的分離手段を用いることにより、容易かつ確実に軽液と重液を分離して、脂肪酸エステルの生成を効率よく行うことが可能になる。

なお、機械的分離手段とは、遠心分離器のように比重差を利用した分離器などを意味する概念であり、具体的な機器形式に特別の制約はない。

【００４７】

また、請求項１１の脂肪酸エステルの製造装置のように、液液分離後の重液を蒸留して、上記の分離手段において分離しきれずに残存するアルコールおよび水を主たる成分とする低沸点成分と、脂肪酸エステルを主たる成分とする中沸点成分と、高沸点不純物を含む高沸点成分とに分離する重液蒸留手段を備えた構成とすることにより、重液をアルコールおよび水を主たる成分とする低沸点成分と、脂肪酸エステルを主たる成分とする中沸点成分（目的成分）と、高沸点不純物を含む高沸点成分とに分離することが可能になる。

【００４８】

また、請求項１２の脂肪酸エステルの製造装置のように、液液分離後の重液を蒸留することにより得られる脂肪酸エステルを主たる成分とする中沸点成分に少量含まれる脂肪酸を、アルカリ水溶液との中和反応により分離除去する脂肪酸除去手段を備えた構成とすることにより、少ない消費エネルギーで、高品質の脂肪酸エステルを効率よく製造することが可能になる。

【００４９】

また、請求項１３の脂肪酸エステルの製造装置のように、脂肪酸除去手段により脂肪酸を除去した後の脂肪酸エステルに含まれる水分を主とする低沸点成分を蒸留により除去する低沸点成分除去手段を備えた構成とすることにより、水分などの低沸点成分の含有量の少ない、高純度の脂肪酸エステルを得ることが可能になり、本願発明をより実効あらしめることが可能になる。

【００５０】

また、請求項１４の脂肪酸エステルの製造装置のように、液液分離後の軽液を蒸留して、アルコールと水分とグリセリンに分離する軽液蒸留手段を備えた構成とすることにより、軽液をアルコールと水分とグリセリンの各成分に分離することが可能になり、有効成分の分離回収を行うことが可能になる。

なお、軽液蒸留手段（蒸留方法）としては、例えば、充填塔、フラッシュ蒸留塔、薄膜型蒸留塔などを用いて蒸留を行う方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００５１】

また、請求項１５の脂肪酸エステルの製造装置のように、軽液蒸留手段により分離されたアルコールを回収するアルコール回収手段および軽液蒸留手段により分離されたグリセリンを回収するグリセリン回収手段を備えた構成とすることにより、純度の高いアルコールおよびグリセリンを回収することが可能になる。

さらに、回収したアルコールをエステル化反応にリサイクル使用することにより、薬剤コストの低減を図ることが可能になる。

また、回収されるグリセリンについても、アルカリなどの触媒を含まず純度の高いグリセリンを回収することができるため、補助燃料や粗グリセリンとしての再利用が容易になる。

【００５２】

また、請求項１６の脂肪酸エステルの製造装置のように、一次反応部の温度条件および圧力条件を、温度：２５０～３５０、圧力：１５～２５ＭＰａの範囲とすることにより、

アルコールを確実に超臨界状態とすることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

なお、一次反応部の温度が２５０未満の場合、脂肪酸原料中にいくらか含まれるトリグリセリドが脂肪酸化されず、エステル化反応が十分に生起する温度にするために、再加熱を行うことが必要となり好ましくない。また、一次反応部の温度が３５０を超える場合、実装置では熱源の確保が困難になり、設備コストの著しい増大を招くことから好ましくなく、また、脂肪酸の種類によっては熱分解を起こすため好ましくない。

また、圧力が１５ＭＰａ未満になると次の工程でのエステル化反応が不十分になり、２５ＭＰａを超えると設備コストの著しい増大を招くことから望ましくない。

【００５３】

また、請求項１７の脂肪酸エステルの製造装置のように、管型反応器内における液空間速度を０．３～０．０３［１／min］の範囲とすることにより、エステル化反応を十分に行わせることが可能になる。この液空間速度は脂肪酸原料の状態などによって調整することが望ましい。

なお、管型反応器内の液空間速度を０．３～０．０３［１／min］とすることが好ましいのは、液空間速度が０．０３［１／min］未満では反応時間が長くなり過ぎて、脂肪酸の種類によっては熱による分解を起こす可能性が高くなり、また、０．３［１／min］を超えると反応時間が短くなり、充分なエステル化反応が行われなくなることによる。

【００５４】

また、請求項１８の脂肪酸エステルの製造装置のように、脂肪酸原料予熱器および混合昇温器における温度条件および圧力条件を、温度：２００～３５０、圧力：１５～２５ＭＰａの範囲とすることにより、管型反応器に供給される流体を管型反応器における反応条件に対応するように予熱して、管型反応器の小型化を図ることが可能になる。

【００５５】

なお、脂肪酸原料を、脂肪酸原料予熱器において上記条件で予熱するようにした場合、混合昇温器への供給の準備が行われるだけでなく、通常は含まれている水分により油脂類の加水分解が起こり、主成分であるグリセリド類が脂肪酸に分解されるため、エステル化反応を促進させることが可能になる。

【００５６】

また、請求項１９の脂肪酸エステルの製造装置のように、アルコールとして、炭素数が１～５の低級アルコールを用いることにより、実用可能な温度条件、圧力条件でアルコールを超臨界状態にすることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

なお、炭素数が１～５の低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールなどが例示される。

【００５７】

また、請求項２０の脂肪酸エステルの製造装置は、燃料として用いられる脂肪酸エステルを製造するために用いられるものであり、その脂肪酸エステルの製造装置を使用することにより、アルカリ触媒を使用せず、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料（例えば、植物油、動物油、植物油または動物油の廃油からなる群より選ばれる少なくとも１種に由来する脂肪酸原料）から、効率よく燃料（軽油代替燃料）として用いられる脂肪酸エステルを製造することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００５８】

以下、本願発明の実施の形態を示してその特徴とするところをさらに詳しく説明する。

【００５９】

図１は溶媒となるアルコールと脂肪酸原料を混合する混合手段Ａ１、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料とアルコールをエステル化反応させる一次反応機構部（一次反応部）Ａ２、そして、一次反応工程で反応させた反応液を固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせる二次反応機構部（二次反応部）Ａ３などを示す図である。

【００６０】
図２は一次反応機構部Ａ２と、二次反応機構部Ａ３においてエステル化反応を行わせた後の反応液を液液分離して、軽液と重液を機械的に分離する液液分離手段（分離手段）Ｂ、液液分離手段Ｂにより分離された軽液を蒸留してアルコールとグリセリンを回収する軽液蒸留手段Ｃなどを示す図である。
【００６１】
また、図３は、液液分離手段Ｂ（図２）により分離された重液を蒸留して低沸点成分と、高沸点成分に分離する重液蒸留手段Ｄ、重液蒸留手段Ｄにより分離した低沸点成分中に含まれる脂肪酸を中和反応により分離除去する脂肪酸除去手段Ｅ、脂肪酸除去手段Ｅにより脂肪酸を分離した脂肪酸エステルを主成分とする液中に含まれる水分を主とする低沸点成分を蒸留により除去する低沸点成分除去手段Ｆなどを示す図である。
【００６２】
図１～図３に示すように、本願発明の脂肪酸エステルの製造装置は、
(ａ)遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料とアルコール（溶媒）を液体状態で混合する混合手段Ａ１（図１）と、混合手段Ａ１で混合された混合流体を、アルコールが超臨界状態となる条件で通過させることにより、連続的にエステル化反応を行わせる一次反応機構部Ａ２（図１）と、一次反応機構部Ａ２で反応させた反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせて、一次反応液中に残存している未反応の遊離脂肪酸のエステル化反応を促進させる二次反応機構部Ａ３（図１）と、
(ｂ)一次反応機構部Ａ２と二次反応機構部Ａ３で反応させた反応液を液液分離して、アルコールとグリセリンを主たる成分とする軽液と脂肪酸エステル、および高沸点不純物を含む重液を機械的に分離する液液分離手段Ｂ（図２）と、
(ｃ)液液分離手段Ｂにより分離された軽液を蒸留してアルコールとグリセリンを回収する軽液蒸留手段（アルコール・グリセリン回収手段）Ｃ（図２）と、
(ｄ)液液分離手段Ｂにより分離された重液を蒸留して、脂肪酸エステルを主たる成分とする低沸点成分と、高沸点不純物を含む高沸点成分に分離する重液蒸留手段Ｄ（図３）と、
(ｅ)重液蒸留手段Ｄにより分離した低沸点成分中に含まれる少量の脂肪酸を中和反応により分離除去する脂肪酸除去手段Ｅ（図３）と、
(ｆ)脂肪酸除去手段Ｅにより分離した脂肪酸エステルを主成分とする液中に少量含まれる水分を主とする低沸点成分を蒸留により除去する低沸点成分除去手段Ｆ（図３）を備えている。
【００６３】
この脂肪酸エステルの製造装置において用いられる混合手段Ａ１としては、乳化用の高機能なインラインミキサーを用いてアルコール溶媒中に油脂を微細な油滴として分散させる方法などが例示される。
【００６４】
また、一次反応機構部Ａ２（図１）は、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料を貯める脂肪酸原料タンク１、アルコール（メタノール）タンク２、脂肪酸原料を予熱する脂肪酸原料予熱器３ａ、アルコールを臨界温度以下の温度に予熱するアルコール予熱器３ｂ、脂肪酸原料予熱器３ａおよびアルコール予熱器３ｂにおいて予熱された脂肪酸原料とアルコールを液相状態で混合させながらアルコールが超臨界状態となる反応温度にまで昇温する、撹拌機構（この実施例ではインラインミキサー（図示せず））を備えた混合昇温器３ｃ、脂肪酸原料とアルコールの混合流体を通過させることにより連続的に一次エステル化反応を行わせる管型反応器４とを備えている。
【００６５】
なお、この実施例では、管型反応器４の出口側に設けられた、反応後の液とアルコールとの熱交換を行わせるアルコール予熱器３ｂが、熱回収器として機能するように構成されている。なお、熱回収器の有無および熱回収器を設ける場合の具体的な構成には特別の制

約はない。

【００６６】

なお、管型反応器４は、所定の長さの管をつづら折り状に曲折させた管型の反応器本体４ａと、脂肪酸原料とアルコールの混合流体（原料流体）をアルコールの超臨界領域の所定の温度および圧力に達するまで加熱昇温し、またはその温度および圧力に保持するためのヒータ４ｂを備えている。ヒータ４ｂの形式は熱媒や高圧スチームを利用した２重管式加熱形式や電気ヒータ形式など種々の形式のものを用いることが可能であり、その構成に特別の制約はない。

【００６７】

また、管型反応器４の出口側（詳しくは、アルコール予熱器３ｂの出口側）には冷却部５が設けられている。この冷却部５を設けることにより、さらに適切な出口温度の制御が可能になる。なお、冷却部５の有無および冷却部を設ける場合の具体的な構成には特別の制約はない。

【００６８】

また、二次反応機構部（二次反応部）Ａ３は、一次反応機構部Ａ２を構成する管型反応器４で一次反応（一次エステル化反応）を行わせた後の反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせる機能を果たすものであり、この二次反応機構部（二次反応部）Ａ３は、図１に示すように、冷却部５と減圧システム６により所定の温度、圧力に調節された反応液を、カラムに固体触媒、およびイオン交換樹脂の少なくとも１種を充填したカラム式反応器８を通過させることにより、脂肪酸エステルの生成を促進するように構成されている。なお、カラム式反応器８の出口側には、二次反応終了後のエステル化が促進された反応液を受けるバッファタンク７が配設されている。

【００６９】

また、分離手段Ｂは、カラム式反応器８によりエステル化が促進された反応液を液液分離によって、アルコールとグリセリンを主たる成分とする軽液と、脂肪酸エステルおよび高沸点不純物を主たる成分とする重液を分離する機能を果たすものであり、この分離手段Ｂは、図２に示すように、機械的な液液分離器１１およびその周辺機器から構成されている。なお、この液液分離器１１としては、遠心分離型の分離器や、遠心分離型以外の、機械分離式の種々の分離器を用いることが可能である。

【００７０】

また、この液液分離器１１によって分離された軽液からアルコールとグリセリンを回収するアルコール、グリセリン回収手段（軽液蒸留手段）Ｃ（図２）は、バッファタンク１２から供給されるアルコール、グリセリン、水を含む軽液を蒸留してアルコールとグリセリンと水に分離する蒸留塔１３と、留分であるアルコールの蒸気を凝縮させるコンデンサ１４とを備えている。

【００７１】

また、重液蒸留手段Ｄは、液液分離器１１において分離された脂肪酸エステルおよび高沸点不純物を含む重液から、液液分離器１１で分離しきれずに残存するアルコールおよび水を主たる成分とする低沸点成分と、脂肪酸エステルを主成分とする中沸点成分と、高沸点不純物を含む高沸点成分とに分離する機能を果たすものであり、図３に示すように、液液分離器１１の重液出口側に配設されたバッファタンク２１と、バッファタンク２１より供給される重液を蒸留する重液蒸留器２２と、重液蒸留器２２から留出した脂肪酸エステルおよびグリセリン（液液分離で分離しきれずに重液に混入したグリセリン）を凝縮させるコンデンサ２３とを備えている。なお、コンデンサ２３の下流側には、コールドトラップ２４が配設されている。

【００７２】

なお、重液蒸留器２２としては、薄膜降下式のヒータおよび蒸発缶からなる薄膜降下式蒸留器が用いられており、この重液蒸留器２２において、低沸点成分、脂肪酸エステルおよびグリセリン（中沸点成分）が留分として留出し、未反応物や重合物（高沸点不純物）

が釜残として分離される。

【００７３】

そして、重液蒸留器２２において留出した脂肪酸エステルおよびグリセリンがコンデンサ２３で凝縮するとともに、低沸点成分がコールドトラップ２４において凝縮することにより、脂肪酸エステルおよびグリセリンと、低沸点成分との分離が行われる。

なお、重液蒸留器２２は、上述のような薄膜降下式のヒータおよび蒸発缶からなるものに限らず、種々の型式のものを用いることが可能である。

【００７４】

また、脂肪酸除去手段Ｅは、コンデンサ２３で凝縮した脂肪酸エステルを主成分とする中沸点成分に含まれる低沸点成分の一部を構成する少量の脂肪酸を、中和反応により分離除去する機能を果たすものであり、図３に示すように、コンデンサ２３で凝縮した脂肪酸エステルを主成分とする中沸点成分を送液するライン中にアルカリをライン添加するアルカリ添加機構部２５ａと、中和反応を行わせるとともに、反応により生成する脂肪酸石鹸を機械的に分離する分離器２５を備えている。なお、分離器２５としては、遠心分離型の分離器や、遠心分離型以外の、機械分離式の種々の分離器を用いることが可能である。

【００７５】

なお、この実施形態の脂肪酸エステルの製造装置においては、重液蒸留手段Ｄの主要部が減圧下で運転されるように構成されており、そのための真空吸引手段２９としては、ガスエゼクタ付きの封水真空ポンプが用いられている。ただし、真空吸引手段２９の型式に特別の制約はなく、他の型式のものを用いることも可能である。

【００７６】

また、低沸点成分除去手段Ｆは、分離器２５で残存する脂肪酸が除去された脂肪酸エステルに少量含まれる水分を主成分とする低沸点成分を溜出させて低沸点成分を除去する機能を果たすものであり、図３に示すように、分離器２５を出た脂肪酸エステルを主成分とする液を受け入れるバッファタンク２６と、脂肪酸エステルと少量の低沸点成分を含む液を蒸留して低沸点成分を留出させる薄膜降下式の蒸留器（低沸点成分蒸留器）２７と、低沸点成分の蒸気を凝縮させる凝縮器２８とを備えている。

そして、この低沸点成分除去手段Ｆにより、低沸点成分が除去されることにより高純度の脂肪酸エステルが回収されることになる。

【実施例】

【００７７】

以下に本願発明の実施例を示して本願発明の特徴をさらに具体的に説明する。

【００７８】

［実施例１］

上述のように構成された脂肪酸エステルの製造装置を用いて、脂肪酸原料を、以下の条件で処理した。

【００７９】

(１)脂肪酸原料の性状

脂肪酸含有率：　約９０～９３重量％

中性油含有率：　約６～８重量％

水分含有率　：　約１～２重量％

(２)アルコール（溶媒）の種類

工業用メタノール

(３)一次反応条件

反応温度　　：３００

反応圧力　　：１６～２２ＭＰａ

液空間速度　：約０．０５～０．１　１／min

溶媒添加率　：脂肪酸原料の約０．５～１．０重量倍

(４)二次反応条件

反応温度　　：９０

反応圧力　　：０．２～０．５ＭＰａ
液空間速度　：約０．０１～０．０２／min
溶媒添加率　：脂肪酸原料の約０．５～１．０重量倍

(５)各反応液の組成（分析結果）

一次反応液および二次反応液の組成を表１に示す。

【００８０】

【表１】

組成	一次反応液	二次反応液
脂肪酸メチルエステル（重量％）	27.41	36.62
メタノール（溶媒）（重量％）	60.80	50.33
グリセリン（重量％）	0.12	0.24
水分（重量％）	4.20	5.48
残存脂肪酸（重量％）	2.91	1.50
その他（重量％）	4.56	5.83
計（重量％）	100.0	100.0

【００８１】

そして、二次反応液から溶媒であるメタノールと副生物であるグリセリンを除去し、水分を留去するとともに、高沸点不純物を除去して回収した脂肪酸エステルについて、ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー・質量分析法などによる分析を行った。

【００８２】

回収した脂肪酸エステルの組成（分析結果）

パルミチン酸エステル　：　１２．２％
オレイン酸エステル　：　４２．９％
ステアリン酸エステル　：　３．６％
リノール酸エステル　：　３４．２％
リノレン酸エステル　：　２．９％
その他脂肪酸エステル化物　：　２．２％
グリセリン　：　０．０２％
水分　：　０．０５％
その他　：　残り

【００８３】
回収した脂肪酸エステルの物性（分析結果）

密度（１５℃）	：	０．８８３８g／cm^3
動粘度（５０℃）	：	３．７２４mm^2／s
引火点	：	１６３℃
目詰まり点	：	-４℃
流動点	：	-２．５℃
硫黄分	：	＜０．０１％
残留炭素分	：	０．０１％
１０％残油残留炭素分	：	０．２３％
灰分	：	＜０．０１％
セタン指数	：	５９．０
総発熱量	：	３９８９０J／g
曇り点	：	-３℃
銅板腐食	：	１ａ

【００８４】
検出された脂肪酸エステルの脂肪酸種は、上記のように、主にパルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアリン酸であり、その他、脂肪酸種を同定することができない脂肪酸エステル化物も一部存在しており、蒸留操作を行うことで最終的に約９８％の脂肪酸エステル化物を回収できることが確認された。
【００８５】
また、上記の分析結果から、エステル化反応は十分に進行しており、脂肪酸エステル化物以外の物質はグリセリンと、微量水分と、その他、モノグリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステルであることが確認された。
また、回収された脂肪酸エステルについて調べた上記物性から、上記実施例１の方法により得られる脂肪酸エステルが軽油代替燃料として使用することが可能なものであることが確認された。
【００８６】
上記実施例１により、脂肪酸を主たる成分とする脂肪酸原料から、目的とする軽油代替燃料として使用することが可能な品質を有する脂肪酸エステルを効率よく製造することが可能であることが確認された。
また、回収されたメタノールについても分析を行い、リサイクル使用が可能な品質のものであることを確認した。
【００８７】
［実施例２］
食用油の精製工程から排出される油を原料とした脂肪酸原料を上記実施例１の場合に準じる条件で処理した。
【００８８】
(１)脂肪酸原料の性状

脂肪酸含有率	：	約７５～８３重量％
中性油含有率	：	約１６～２２重量％
水分含有率	：	約１～３重量％

(２)アルコール（溶媒）の種類
工業用メタノール
(３)一次反応条件

反応温度	：３２０
反応圧力	：１６～２２ＭＰａ
液空間速度	：約０．０５～０．１　１／min
溶媒添加率	：脂肪酸原料の約０．５～１．０重量倍

(４)二次反応条件

反応温度　　：９０
反応圧力　　：０．２～０．５ＭＰａ
液空間速度　：約０．０１～０．０２／min
溶媒添加率　：脂肪酸原料の約０．５～１．０重量倍

(５)各反応液の組成（分析結果）

一次反応液および二次反応液の組成を表２に示す。

【００８９】

【表２】

組成	一次反応液	二次反応液
脂肪酸メチルエステル（重量%）	21.95	29.88
メタノール（溶媒）（重量%）	63.06	55.06
グリセリン（重量%）	0.63	0.73
水分（重量%）	4.02	5.48
残存脂肪酸（重量%）	7.90	1.90
その他（重量%）	2.44	6.95
計（重量%）	100.0	100.0

【００９０】

そして、反応液から溶媒であるメタノールと副生物であるグリセリンを除去し、水分を留去するとともに、高沸点不純物を除去して回収した脂肪酸エステルについて、ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー・質量分析法などによる分析を行った。

【００９１】

回収した脂肪酸エステルの組成（分析結果）

パルミチン酸エステル　　：　６．５％
オレイン酸エステル　　：　５１．５％
ステアリン酸エステル　　：　３．０％
リノール酸エステル　　：　１７．８％
リノレン酸エステル　　：　３．５％
その他脂肪酸エステル化物　　：　４．０％
グリセリン　　：　０．０２％
水　分　　：　０．０４％

その他 ： 残り

【００９２】

回収した脂肪酸エステルの性状（分析結果）

密度（１５℃）	：	０．８８４４g／cm^3
動粘度（５０℃）	：	３．７６９mm^2／s
引火点	：	１６２℃
目詰まり点	：	-２℃
流動点	：	-２．５℃
硫黄分	：	＜０．０１％
残留炭素分	：	０．０２％
１０％残油残留炭素分	：	０．２０％
灰分	：	＜０．０１％
セタン指数	：	５９．８
総発熱量	：	３９８２０J／g
曇り点	：	０℃
銅板腐食	：	１ａ

【００９３】

上記の条件で、食用油の精製工程から排出される油を原料とした脂肪酸油（脂肪酸７５重量％以上）を処理した結果、上記実施例１の場合とほぼ同等の結果が得られることが確認された。回収されたメタノールについても分析を行い、リサイクル使用が可能な品質のものであることを確認した。

【００９４】

なお、上記実施例１および２では、アルコールとしてメタノールを用いているが、炭素数が２～５の他の低級アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールなどを用いることも可能である。

【００９５】

また、上記実施例では、脂肪酸原料を予熱器３ａで予熱し、アルコール（メタノール）を熱回収器（アルコール予熱器）３ｂで予熱するようにしているが、脂肪酸原料とアルコールを混合した混合流体を予熱するように構成することも可能である。

【００９６】

さらに、上記実施例では脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料（実施例１）、および食用油の精製工程から排出される油を原料とした脂肪酸原料（実施例２）を処理する場合を例にとって説明したが、その他の植物油、動物油、それらの廃油などを粗脂肪酸化した脂肪酸原料を処理することも可能である。

【００９７】

本願発明はさらにその他の点においても上記実施形態および実施例に限定されるものではなく、一次反応機構部、二次反応機構部、予熱器、および混合昇温器などの温度条件や圧力条件、一次反応機構部が管型反応器内である場合における液空間速度などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【産業上の利用可能性】

【００９８】

上述のように本願発明においては、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料と、アルコールとを混合し、アルコールが超臨界状態となる条件でエステル化反応を行わせた後、反応液を、温度：６０～２００、圧力：大気圧～８ＭＰａの条件で、固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせようにしているので、アルカリ触媒を使用することなく、遊離脂肪酸を主成分とする脂肪酸原料から、脂肪酸エステルを効率よく製造することが可能になる。

したがって、本願発明は、植物油、動物油、植物油または動物油の廃油からなる群より選ばれる少なくとも１種に由来する脂肪酸原料から、軽油代替燃料として使用することが可能な品質を有する脂肪酸エステルを製造する分野などに広く適用することが可能である

。

【図面の簡単な説明】

【００９９】

【図１】本願発明の実施形態にかかる脂肪酸エステルの製造装置の、溶媒となるアルコールと脂肪酸原料を予熱、混合する混合手段Ａ１と、脂肪酸原料とアルコールをエステル化反応させる一次反応機構部（一次反応部）Ａ２と、一次反応液を固体触媒およびイオン交換樹脂の少なくとも１種の存在下にさらにエステル化反応を行わせて脂肪酸エステルの生成を促進する二次反応機構部（二次反応部）Ａ３とを示す図である。

【図２】本願発明の実施形態にかかる脂肪酸エステルの製造装置の、二次反応液を軽液と重液とに機械的に分離する液液分離手段Ｂと、液液分離手段により分離された軽液を蒸留してアルコールとグリセリンを回収する軽液蒸留手段Ｃとを示す図である。

【図３】本願発明の実施形態にかかる脂肪酸エステルの製造装置の、液液分離手段Ｂにより分離された重液を蒸留して低沸点成分と、高沸点成分に分離する重液蒸留手段Ｄと、重液蒸留手段Ｄにより分離した低沸点成分中に含まれる脂肪酸を中和反応により分離除去する脂肪酸除去手段Ｅと、脂肪酸除去手段Ｅにより脂肪酸を分離した脂肪酸エステルを主成分とする液中に含まれる水分を主とする低沸点成分を蒸留により除去する低沸点成分除去手段Ｆとを示す図である。

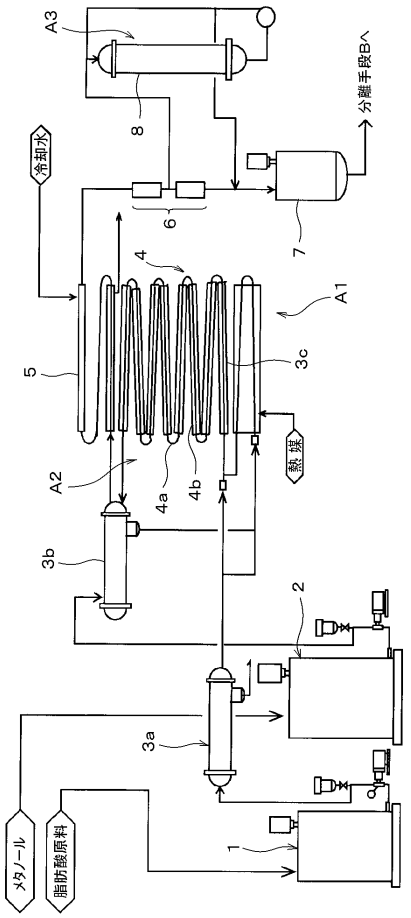
【符号の説明】

【０１００】

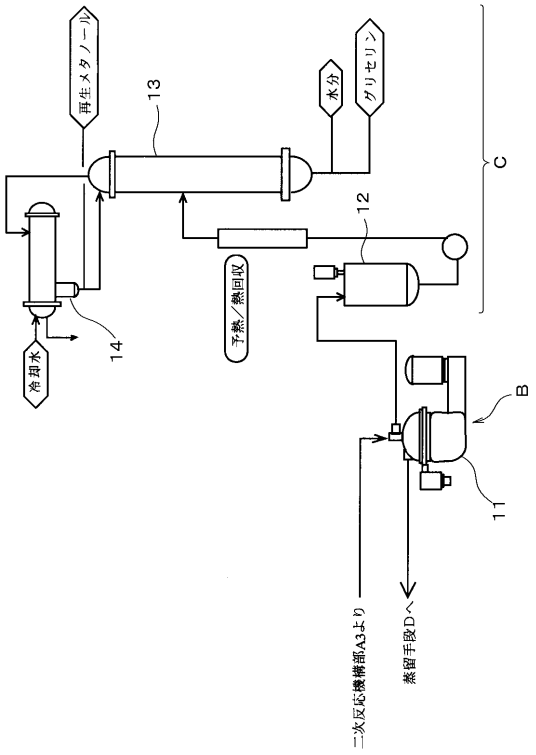
Ａ１	混合手段
Ａ２	一次反応機構部（一次反応部）
Ａ３	二次反応機構部（二次反応部）
Ｂ	液液分離手段（分離手段）
Ｃ	軽液蒸留手段
Ｄ	重液蒸留手段
Ｅ	脂肪酸除去手段
Ｆ	低沸点成分除去手段
１	脂肪酸原料タンク
２	アルコール（メタノール）タンク
３ａ	脂肪酸原料予熱器
３ｂ	アルコール予熱器（熱回収器）
３ｃ	混合昇温器
４	管型反応器
４ａ	反応器本体
４ｂ	ヒータ
５	冷却部
６	減圧システム
７	バッファタンク
８	カラム式反応器
１１	液液分離器
１２	バッファタンク
１３	蒸留塔
１４	コンデンサ
２１	バッファタンク
２２	重液蒸留器
２３	コンデンサ
２４	コールドトラップ
２５ａ	アルカリ添加機構部
２５	分離器
２６	バッファタンク

２７　　蒸留器（低沸点成分蒸留器）
２８　　凝縮器
２９　　真空吸引手段

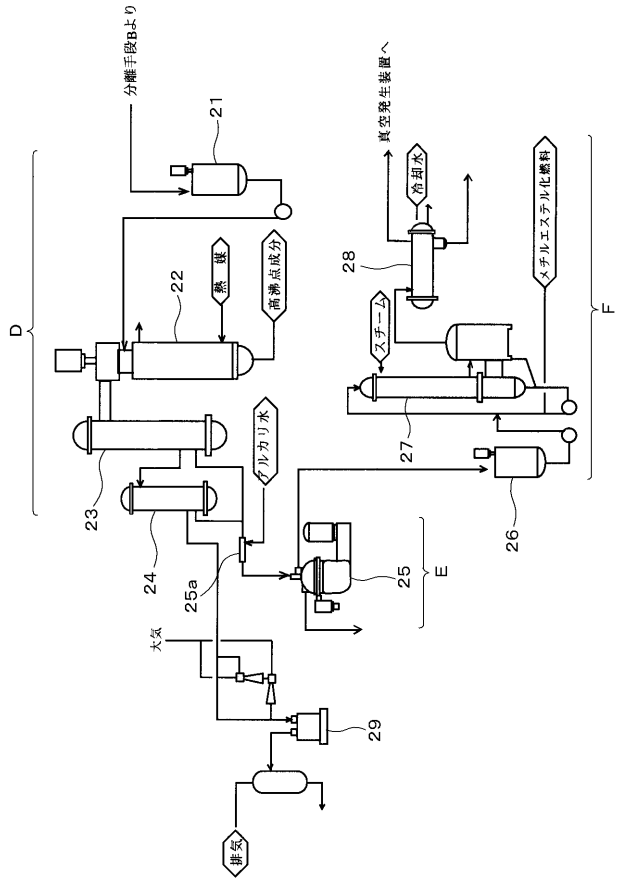
【図１】



【図２】



【図３】


分離手段Bより
21
22
熱媒
高沸点成分
D
23
グル分り水
24
25a
大気
29
排気
25
E
真空発生装置へ
冷却水
28
スチーム
27
メチルエステル化燃料
F
26

フロントページの続き

(72)発明者　唐下　晃守
兵庫県尼崎市杭瀬寺島２丁目１番２号　木村化工機株式会社内

Ｆターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC48 AD11 BA68 BA72 BC10 BC11 BC18 BC31
BD81 BD82
4H059 BA30 CA22 CA48 CA72 CA73 CA97 EA17